

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-265704

(43)Date of publication of application : 17.10.1995

(51)Int.Cl.

B01J 25/00

B01J 23/76

B01J 37/00

C01B 3/32

(21)Application number : 06-082510

(71)Applicant : MASUMOTO TAKESHI

INOUE AKIHISA

YKK KK

CHICHIBU ONODA CEMENT
CORP

HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing :

29.03.1994

(72)Inventor : NOZAKI KATSUTOSHI

MASUMOTO TAKESHI

INOUE AKIHISA

FUKUI HIDEO

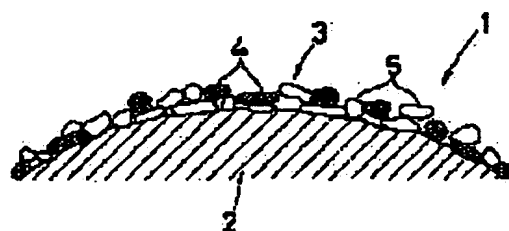
UZAWA MASAMI

(54) PRODUCTION OF STEAM REFORMING CATALYST OF METHANOL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a steam reforming catalyst of methanol having high activity and excellent durability.

CONSTITUTION: A process preparing a molten bath of an Al alloy compsn. wherein Cu content is 5-20atom% and the content of at least one kind of an alloying element AE selected from rare earth elements, Fe, Mn, Pd, Co, V, Ag and Pt is 4-18atom%, a process applying quenching coagulation treatment to the molten bath to obtain a catalyst material and a process applying Al elution treatment to the catalyst material to obtain a powdery catalyst 1 wherein the surface layer 3 on a catalyst nucleus 2 is a mixed layer wherein numberless Cu ultrafine particles and numberless AE ultrafine particles 5 are mutually mixed and dispersed uniformly are used. The Cu ultrafine particles 4 have high activity and the growth of the particles 4 due to high temp. sintering can be obstructed by the AE ultrafine particles 5.



LEGAL STATUS

K5

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-265704

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 25/00	M			
23/76	M			
37/00	K			
C 0 1 B 3/32	A			

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平6-82510

(22) 出願日 平成6年(1994)3月29日

(71) 出願人 391008456

増本 健

宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8番22号

(71) 出願人 591112625

井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅

11-806

(71) 出願人 000006828

ワイケイ株式会社

東京都千代田区神田和泉町1番地

(74) 代理人 弁理士 落合 健 (外1名)

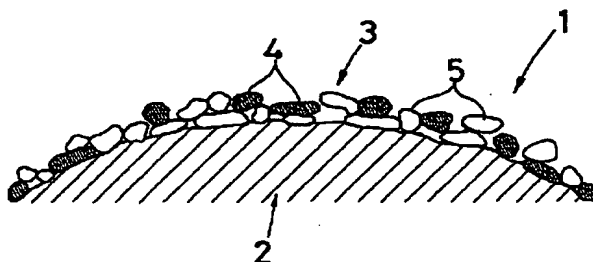
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタノールの水蒸気改質用触媒の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高活性で、優れた耐久性を有する、メタノールの水蒸気改質用触媒を得る。

【構成】 Cuの含有量が5原子% \leq Cu \leq 20原子%であり、また希土類元素、Fe、Mn、Pd、Co、V、AgおよびPtから選択される少なくとも一種の合金元素AEの含有量が4原子% \leq AE \leq 18原子%であるAl系合金組成の溶湯を調製する工程と、その溶湯に急凝固処理を施して触媒素材を得る工程と、触媒素材にAl溶出処理を施して、触媒主体2上の表層3が、無数のCu系超微粒子4と無数のAE系超微粒子5とが相互に均一に混じり合って分散する混在層である粉末状触媒1を得る工程と、を用いる。Cu系超微粒子4は高活性であり、またその粒子4の高温下における焼結による粗大化はAE系超微粒子5により妨げられる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Cu の含有量が $5 \text{ 原子}\% \leq \text{Cu} \leq 20 \text{ 原子}\%$ であり、また希土類元素、Fe、Mn、Pd、Co、V、Ag および Pt から選択される少なくとも一種の合金元素 AE の含有量が $4 \text{ 原子}\% \leq \text{AE} \leq 18 \text{ 原子}\%$ である A 系合金組成の溶湯を調製する工程と、前記溶湯に急冷凝固処理を施して触媒素材を得る工程と、前記触媒素材に A 系溶出処理を施して、表層が、無数の Cu 系超微粒子と無数の合金元素 AE 系超微粒子とが相互に均一に混じり合って分散する混在層である触媒を得る工程と、を用いることを特徴とするメタノールの水蒸気改質用触媒の製造方法。

【請求項 2】 前記 A 系溶出処理は、酸またはアルカリの一方よりなる水溶液に前記触媒素材を浸漬することによって行われる、請求項 1 記載のメタノールの水蒸気改質用触媒の製造方法。

【請求項 3】 前記触媒素材の金属組織は非晶質単相組織である、請求項 1 または 2 記載のメタノールの水蒸気改質用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、メタノールの水蒸気改質用触媒の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、この種触媒の製造方法としては、混練法、共沈法、Cu メッキ法、Cu 溶射法等が知られているが、これらの方法では触媒の最小粒径に限界があった。そこで、混練法等では得られない高活性な触媒を得るために、Cu の含有量が $10 \text{ 原子}\%$ である A 系合金組成の溶湯を調製する工程と、その溶湯に急冷凝固処理を施して触媒素材を得る工程と、触媒素材に A 系溶出処理を施して、その触媒素材の表層を、無数の Cu 系超微粒子および無数の Cu₂O 超微粒子よりなる混在層に形成する工程とを用いる方法が開発されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら従来法による触媒は、急冷凝固処理を経ていることから、当初比較的大きな比表面積を有し、例えば 300°C 程度の温度環境下では優れた初期活性を示すが、その温度環境下に長時間保持すると、前記超微粒子相互間に焼結現象が発生して、それら超微粒子が粗大化するため活性が著しく低下する、という問題があった。

【0004】 本発明は前記に鑑み、A 系合金組成をえることによって、大きな比表面積を有し、したがって高活性であると共に、その高活性を長期に亘って維持し得る耐久性の優れた前記触媒を得ることのできる前記製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、メタノールの水蒸気改質用触媒を製造するに当り、Cu の含有量が 5

原子 $\% \leq \text{Cu} \leq 20 \text{ 原子}\%$ であり、また希土類元素、Fe、Mn、Pd、Co、V、Ag および Pt から選択される少なくとも一種の合金元素 AE の含有量が $4 \text{ 原子}\% \leq \text{AE} \leq 18 \text{ 原子}\%$ である A 系合金組成の溶湯を調製する工程と、前記溶湯に急冷凝固処理を施して触媒素材を得る工程と、前記触媒素材に A 系溶出処理を施して、表層が、無数の Cu 系超微粒子と無数の合金元素 AE 系超微粒子とが相互に均一に混じり合って分散する混在層である触媒を得る工程と、を用いることを特徴とする。

【0006】

【作用】 前記のような手段によって得られた触媒は、その表層が触媒能を有する無数の Cu 系超微粒子を備えていることから、大きな比表面積を有し、したがって高活性である。

【0007】 また高温環境下においては、Cu 系超微粒子相互間の焼結が合金元素 AE 系超微粒子により妨げられるので、触媒の高活性は長期に亘って維持され、したがって触媒は優れた耐久性を有する。

【0008】 なお、Cu 含有量および合金元素 AE 含有量が前記範囲を逸脱すると、前記のような特性を有する触媒を得ることができない。

【0009】

【実施例】 メタノールの水蒸気改質は、触媒の存在下、 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$ の化学反応に基づく。この場合、 H_2O と CH_3OH との比 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ は 0~3 に設定される。

【0010】 前記水蒸気改質用触媒の製造に当っては、Cu の含有量が $5 \text{ 原子}\% \leq \text{Cu} \leq 20 \text{ 原子}\%$ であり、また希土類元素、Fe、Mn、Pd、Co、V、Ag および Pt から選択される少なくとも一種の合金元素 AE の含有量が $4 \text{ 原子}\% \leq \text{AE} \leq 18 \text{ 原子}\%$ である A 系合金組成の溶湯を調製する工程と、その溶湯に急冷凝固処理を施して触媒素材を得る工程と、その触媒素材に A 系溶出処理を施して、表層が、無数の Cu 系超微粒子と無数の合金元素 AE 系超微粒子とが相互に均一に混じり合って分散する混在層である触媒を得る工程と、を用いられる。合金元素 AE として、二種以上のものを選択した場合には、それら合金元素 AE の合計量が前記含有量となる。

【0011】 急冷凝固処理としては単ロール法が適用され、その条件は、Cu 製冷却ロールの直径 $200 \sim 300 \text{ mm}$ 、冷却ロールの回転数 $2000 \sim 4000 \text{ rpm}$ 、石英ノズルの噴出口寸法 直径 0.5 mm 以下、またはスリット状の場合、縦 0.5 mm 以下、横 500 mm 以下、溶湯の噴出圧 $0.3 \sim 1 \text{ kgf/cm}^2$ 、チャンバ内圧力 $100 \sim 300 \text{ Torr}$ である。この単ロール法の適用下で得られる触媒素材はリボン状をなす。

【0012】 リボン状触媒素材の金属組織は、例えば、A 系過飽和固溶体単相組織、準結晶単相組織、微細 A 系結晶相と準結晶相との混相組織、微細 A 系結晶相と微細

A I 系金属間化合物相との混相組織、非晶質単相組織、非晶質相と微細 A I 結晶相との混相組織、非晶質相と微細 A I 結晶相と微細 A I 系金属間化合物相との混相組織から選択される一種である。

【0013】A I 溶出処理は、酸またはアルカリの一方よりなる水溶液にリボン状触媒素材を浸漬することによって行われる。アルカリ水溶液として、例えば NaOH を用いる場合には、NaOH の濃度は 20~30 重量% に、また液温は 50~80℃ に、さらに浸漬時間は 1~30 分間にそれぞれ設定される。この場合、Na 量は A I 量に対して Na : A I = 5 : 1~50 : 1 に設定され、これは、例えば 100ml の 20~30 重量% NaOH 水溶液に、前記組成を持つリボン状触媒素材 1g 程度を投入することを意味する。

【0014】この A I 溶出処理により、通常、リボン状触媒素材は粉末状に分解され、したがって触媒は粉末状をなし、その表層が Cu 系超微粒子および合金元素 A E 系超微粒子の混在層となる。この粉末状触媒には、イオン交換水による洗浄処理を、濾液中に Na イオンが検出されなくなるまで施し、次いで乾燥処理を施す。前記 A I 溶出処理において、浸漬時間を調節することにより、触媒をリボン状または薄片状にすることが可能である。

【0015】Cu 系超微粒子および合金元素 A E 系超微粒子は、組成によって形状が異なり、例えば多角形状、針状、薄片状、球状、といった形状を有し、その最長部分の長さは約 200nm 以下である。この場合、触媒素材の金属組織が非晶質単相組織であるとき、Cu 系、合金元素 A E 系超微粒子は最も微細となるので、触媒の活性を高めるためには触媒素材の金属組織を非晶質単相組織に形成するのが望ましい。

【0016】Cu 系超微粒子には、例えば、Cu 単体よりなる Cu 超微粒子、酸化物である Cu₂O よりなる Cu₂O 超微粒子が含まれ、これらは単独か、または混じり合って存在する。また合金元素 A E 系超微粒子には、例えば、合金元素 A E 単体よりなる A E 超微粒子、合金元素 A E の酸化物である A E 酸化物超微粒子が含まれ、これらは単独か、または混じり合って存在する。NaOH 水溶液を用いた場合、合金元素 A E 系超微粒子は水酸

化物の形態をとることもある。

【0017】図 1 において、粉末状触媒 1 は A I 系合金組成の触媒主体 2 と表層 3 とよりなり、その表層 3 が、無数の Cu 系超微粒子 4 と無数の合金元素 A E 系超微粒子 5 とが均一に混じり合っている混在層となる。したがって粉末状触媒 1 は、表層 3 が触媒能を有する無数の Cu 系超微粒子 4 を備えていることから、大きな比表面積を有し、したがって高活性である。

【0018】また高温環境下においては、Cu 系超微粒子 4 相互間の焼結が合金元素 A E 系超微粒子 5 により妨げられるので、粉末状触媒 1 の高活性は長期に亘って維持され、したがって触媒 1 は優れた耐久性を有する。

【0019】〔実施例 1〕

(a) 触媒の製造

Cu と、La と、Fe、Co、V、Mn、Pd、Ag または Pt から選択される一種とを含む A I 系合金組成の各種溶湯を調製し、次いで各溶湯に単ロール法を適用した急冷凝固処理を施して各種リボン状触媒素材を作製した。

【0020】単ロール法の条理条件は、冷却ロールの直径 200mm、冷却ロールの回転数 4000rpm、石英ノズルの噴出口寸法 直径 0.3mm、溶湯の噴出圧 0.4kgf/cm²、チャンバ内圧力 100Torr である。

【0021】次いで、0.5g のリボン状触媒素材を、60℃で 50ml の 20 重量% NaOH 水溶液に 30 分間浸漬して A I 溶出処理を行い、これにより各種粉末状触媒の例 1~7 を得た。

【0022】また比較のため A I₉₀Cu₁₀（数値は原子%、これは、後述の各化学式において同じ）で表わされる A I 系合金組成の溶湯を用い、前記と同一条件にて単ロール法、それに次ぐ A I 溶出処理を行って、粉末状触媒の比較例 A を得た。

【0023】表 1、2 は、触媒の例 1~7 および比較例 A に関する溶湯の組成、触媒素材の金属組織、Cu 系、合金元素 A E 系超微粒子の種類および比表面積を示す。

【0024】

【表 1】

触媒の例	溶湯の組成	触媒素材の金属組織	超微粒子		比表面積 (m^2/g)
			Cu系	A E 系	
1	$\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_5\text{La}_5$	微細Al結晶相、 微細Al、La相、 微細Al、Cu、La相、 微細Al ₂ Cu相	Cu_2O	$\text{La}(\text{OH})_3$ 、 Mn、 MnO	57.6
2	$\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{Pd}_5\text{La}_5$	微細Al結晶相、 微細Al、La相、 微細Al、Cu、La相、 微細Al ₂ Cu相	Cu_2O	$\text{La}(\text{OH})_3$ 、 Pd	55.1
3	$\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{Ag}_5\text{La}_5$	微細Al結晶相、 微細Al、La相、 微細Al、Cu、La相、 微細Al ₂ Cu相	Cu_2O	$\text{La}(\text{OH})_3$ 、 Ag	56.4
4	$\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{Pt}_5\text{La}_5$	非晶質相、 微細Al結晶相、 微細Al、La相、 微細Al、Cu、La相、 微細Al ₂ Cu相	Cu_2O	$\text{La}(\text{OH})_3$ 、 Pt	54.9

【0025】

【表2】

触媒の例	溶湯の組成	触媒素材の金属組織	超微粒子		比表面積 (m^2/g)
			Cu系	A E 系	
5	$\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{Fe}_5\text{La}_5$	非晶質単相	Cu_2O	$\text{La}(\text{OH})_3$ 、 Fe、 Fe_2O_3	84.4
6	$\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{Co}_5\text{La}_5$	非晶質単相	Cu_2O	$\text{La}(\text{OH})_3$ 、 Co、 CoO	70.4
7	$\text{Al}_{75}\text{Cu}_{15}\text{V}_5\text{La}_5$	微細Al結晶相、 微細Al、La相、 微細Al、Cu、La相、 微細Al ₂ Cu相	Cu_2O	$\text{La}(\text{OH})_3$ 、 V、 V_2O_5	42.8
A	$\text{Al}_{90}\text{Cu}_{10}$	微細Al結晶相、 微細Al ₂ Cu相	Cu、 Cu_2O	—	45.3

表1、2より、触媒の例1～7は比較例Aと同等若しくはそれを上回る比表面積を有することが判る。

【0026】図2は、触媒の例4表面の金属組織を示す顕微鏡写真であり、図2より触媒主体上に最長部分の長さが約200nm以下の無数の超微粒子が分散していることが明らかである。

(b) 温度と触媒の活性

触媒の例1を0.1g秤量し、それを定圧固定床流通式反応装置内に設置して触媒層を形成した。そして、触媒層の温度を活性評価温度として、125、149、193、240、286、334、383、432、482℃に設定すると共にその触媒層に $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}=1:1$ の混合液を流通させて、メタノールの水蒸気改質

を行った。

【0027】触媒の例1の活性は、発生ガスをガスクロマトグラフにより分析して、水素ガス発生速度にて評価した。水素ガス発生速度は、1kgの触媒によって1分間に発生する水素ガス量、したがってリットル/kg・minで表わされる。同様のテストを触媒の例2～4および比較例Aについて行った。

【0028】図3はテスト結果を示す。図中、点(1)～(4)および(A)は触媒の例1～4および比較例Aにそれぞれ対応する。図3から明らかなように、活性評価温度300～400℃において、触媒の例1、2は比較例Aに比べて高活性であり、これは水素ガスを中温用燃料電池の燃料として用いる場合に最適である。触媒の

例 3、4 は、前記活性評価温度において、比較例 A と略同等の活性を示す。

(c) 触媒の耐久性

触媒の例 1 を 0.1 g 秤量し、それを前記定圧固定床流通式反応装置内に設置して触媒層を形成した。そして、触媒層の温度を活性評価温度である 300℃ に設定すると共にその触媒層に $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 1$ の混合液を流通させて、メタノールの水蒸気改質を行い、触媒

の例 1 の初期活性（図 3 の活性評価温度 300℃ における水素ガスの発生速度）、24 時間経過後の活性および 48 時間経過後の活性を調べた。また同様のテストを触媒の例 2～5 および比較例 A について行った。

【0029】表 3 はテスト結果を示す。

【0030】

【表 3】

触媒 の例	水素ガス発生速度 (リットル/kg・min)		
	初 期	24 時間経過後	48 時間経過後
1	305.6	303.5	302.6
2	258.1	256.9	257.1
3	227.5	211.8	206.4
4	239.6	242.3	238.9
5	192.4	192.1	190.3
A	241.9	96.3	87.5

表 3 から明らかなように、触媒の例 1～5 は、初期活性が高い上に、その活性が 48 時間経過後においても略変化がなく、したがって高活性であると共に優れた耐久性を有することが判る。比較例 A は高い初期活性を有するが、その活性は経時的に極端に低下し、したがって耐久性が極めて低いものである。

【0031】〔実施例 2〕

(a) 触媒の製造

Cu と La を含む A1 系合金組成の各種溶湯を調製し、次いで各溶湯に単ロール法を適用した急凝固処理を施して各種リボン状触媒素材を作製した。

【0032】単ロール法の条理条件は、実施例 1 同様に、冷却ロールの直径 200mm、冷却ロールの回転数 4

000rpm、石英ノズルの噴出口寸法 直径 0.3mm、溶湯の噴出圧 0.4kgf/cm²、チャンバ内圧力 100Torr である。

【0033】次いで、実施例 1 同様に、0.5g のリボン状触媒素材を、60℃で 50ml の 20 重量% NaOH 水溶液に 30 分間浸漬して A1 溶出処理を行い、これにより各種粉末状触媒の例 1～5 を得た。

【0034】表 4 は、触媒の例 1～5 および前記比較例 A に関する溶湯の組成、触媒素材の金属組織、Cu 系、合金元素 A E 系超微粒子の種類および比表面積を示す。

【0035】

【表 4】

触媒の例	溶湯の組成	触媒素材の金属組織	超微粒子		比表面積 (m^2/g)
			Cu系	AE系	
1	$\text{Al}_{90}\text{Cu}_5\text{La}_5$	非晶質相、 微細Al結晶相	Cu、 Cu_2O	La(OH) ₃	90.8
2	$\text{Al}_{85}\text{Cu}_{10}\text{La}_5$	非晶質相、 微細Al結晶相	Cu、 Cu_2O	La(OH) ₃	79.4
3	$\text{Al}_{82.5}\text{Cu}_{12.5}\text{La}_5$	非晶質単相	Cu、 Cu_2O	La(OH) ₃	53.9
4	$\text{Al}_{80}\text{Cu}_{15}\text{La}_5$	非晶質相、 微細Al結晶相、 微細Al-Cu-La 系金属間化合物相	Cu、 Cu_2O	La(OH) ₃	50.5
5	$\text{Al}_{75}\text{Cu}_{20}\text{La}_5$	微細Al結晶相、 微細Al ₂ Cu相、 微細Al ₃ Cu ₂ 相	Cu、 Cu_2O	La(OH) ₃	48.9
A	$\text{Al}_{90}\text{Cu}_{10}$	微細Al結晶相、 微細Al ₂ Cu相、	Cu、 Cu_2O	—	46.3

表4より、触媒の例1～5は比較例Aを上回る比表面積を有することが判る。

(b) 温度と触媒の活性

実施例1同様に、触媒の例1を0.1g秤量し、それを定圧固定床流通式反応装置内に設置して触媒層を形成した。そして、触媒層の温度を活性評価温度として、125、149、193、240、286、334、383、432、482℃に設定すると共にその触媒層に $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}=1:1$ の混合液を流通させて、メタノールの水蒸気改質を行った。

【0036】触媒の例1の活性は、実施例1同様に、発生ガスをガスクロマトグラフにより分析して、水素ガス発生速度(リットル/kg・min)にて評価した。また同様のテストを触媒の例2、4、5について行った。

【0037】図4はテスト結果を示す。図中、点

(1)、(2)、(4)、(5)および(A)は触媒の例1、2、4、5および前記比較例Aにそれぞれ対応す

る。図4から明らかなように、活性評価温度300～400℃において、触媒の例1、2、4、5は比較例Aに比べて高活性であり、これは、実施例1同様に水素ガスを中温用燃料電池の燃料として用いる場合に最適である。

(c) 触媒の耐久性

実施例1同様に、触媒の例4を0.1g秤量し、それを前記定圧固定床流通式反応装置内に設置して触媒層を形成した。そして、触媒層の温度を活性評価温度である300℃に設定すると共にその触媒層に $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}=1:1$ の混合液を流通させて、メタノールの水蒸気改質を行い、触媒の例4の初期活性(図4の活性評価温度300℃における水素ガス発生速度)、24時間経過後の活性および48時間経過後の活性を調べたところ、表5の結果を得た。

【0038】

【表5】

触媒の例	水素ガス発生速度(リットル/kg・min)		
	初期	24時間経過後	48時間経過後
4	275.6	261.3	259.5
A	241.9	96.3	87.5

表5から明らかなように、触媒の例4は、初期活性が高い上に、その活性が48時間経過後においても略変化がなく、したがって高活性であると共に優れた耐久性を有

することが判る。

【0039】〔実施例3〕

(a) 触媒の製造

Cuと、Fe、Co、V、Mn、Pd、PtまたはY（希土類元素）から選択される一種とを含むAl系合金組成の各種溶湯を調製し、次いで各溶湯に単ロール法を適用した急凝固処理を施して各種リボン状触媒素材を作製した。

【0040】単ロール法の処理条件は、実施例1同様に、冷却ロールの直径200mm、冷却ロールの回転数4000rpm、石英ノズルの噴出口寸法 直径0.3mm、溶湯の噴出圧 0.4kgf/cm²、チャンバ内圧力 100Torrである。

【0041】次いで、実施例1同様に、0.5gのリボン状触媒素材を、60℃で50mlの20重量%NaOH水溶液に30分間に浸漬してAl溶出処理を行い、これにより各種粉末状触媒の例1～7を得た。

【0042】表6は、触媒の例1～7および前記比較例Aに関する溶湯の組成、触媒素材の金属組織、Cu系、合金元素AE系超微粒子の種類および比表面積を示す。

【0043】

【表6】

触媒の例	溶湯の組成	触媒素材の金属組織	超微粒子		比表面積 (m ² /g)
			Cu系	AE系	
1	Al ₉₀ Cu ₁₀ Fe ₄	Al過飽和固溶体单相	Cu、 Cu ₂ O	Fe、 Fe ₂ O ₃	58.2
2	Al ₉₀ Cu ₁₀ Mn ₅	微細Al結晶相、 準結晶相	Cu、 Cu ₂ O	Mn、 MnO	62.9
3	Al ₉₀ Cu ₁₀ Pd ₅	微細Al結晶相、 準結晶相	Cu、 Cu ₂ O	Pd	53.7
4	Al ₉₀ Cu ₁₀ Pt ₅	微細Al結晶相、 微細Al ₂ Cu相	Cu、 Cu ₂ O	Pt	53.7
5	Al ₉₀ Cu ₁₀ Y ₅	非晶質相、 微細Al結晶相	Cu、 Cu ₂ O	Y、 Y ₂ O ₃	52.9
6	Al ₇₀ Cu ₁₀ Co ₁₀	準結晶单相	Cu、 Cu ₂ O	Co、 CoO	35.6
7	Al ₇₀ Cu ₁₀ V ₁₀	準結晶单相	Cu ₂ O	V、 V ₂ O ₅	34.8
A	Al ₉₀ Cu ₁₀	微細Al結晶相、 微細Al ₂ Cu相	Cu、 Cu ₂ O	—	46.3

表6より、触媒の例1～5は比較例Aを上回る比表面積を有することが判る。触媒の例6、7は比較例Aに比べて比表面積が小さい。

(b) 温度と触媒の活性

実施例1同様に触媒の例1を0.1g秤量し、それを定圧固定床流通式反応装置内に設置して触媒層を形成した。そして、触媒層の温度を活性評価温度として、125、149、193、240、286、334、383、432、482℃に設定すると共にその触媒層にH₂O：CH₃OH＝1：1の混合液を流通させて、メタノールの水蒸気改質を行った。

【0044】触媒の例1の活性は、実施例1同様に、発生ガスをガスクロマトグラフにより分析して、水素ガス発生速度（リットル/kg・min）にて評価した。また同様のテストを触媒の例2～5について行った。

【0045】図5はテスト結果を示す。図中、点（1）～（5）および（A）は触媒の例1～5および前記比較例Aにそれぞれ対応する。図5から明らかなように、活

性評価温度300～400℃において、触媒の例1、

2、5は比較例Aに比べて高活性であり、これは、実施例1同様に、水素ガスを中温用燃料電池の燃料として用いる場合に最適である。触媒の例3、4は、前記活性評価温度において、比較例Aと略同等の活性を示す。

(c) 触媒の耐久性

実施例1同様に触媒の例1を0.1g秤量し、それを前記定圧固定床流通式反応装置内に設置して触媒層を形成した。そして、触媒層の温度を活性評価温度である300℃に設定すると共にその触媒層にH₂O：CH₃OH＝1：1の混合液を流通させて、メタノールの水蒸気改質を行い、触媒の例1の初期活性（図5の活性評価温度300℃における水素ガス発生速度）、24時間経過後の活性および48時間経過後の活性を調べた。また同様のテストを触媒の例2～5について行った。

【0046】表7は、テスト結果を示す。

【0047】

【表7】

触媒 の例	水素ガス発生速度 (リットル/kg・min)		
	初 期	24時間経過後	48時間経過後
1	270.3	262.7	260.6
2	368.4	342.1	325.4
3	244.2	242.1	242.2
4	215.7	215.3	216.2
5	265.7	251.2	246.7
A	241.9	96.3	87.5

表7から明らかなように、触媒の例1～5は、初期活性が高い上に、その活性が48時間経過後においても略変化がなく、したがって高活性であると共に優れた耐久性を有することが判る。

【0048】〔実施例4〕

(a) 触媒の製造

Cu、LaおよびFeを含むAl系合金組成の溶湯を調製し、次いでその溶湯に単ロール法を適用した急冷凝固処理を施してリボン状非晶質触媒素材を作製した。

【0049】単ロール法の処理条件は、実施例1同様に、冷却ロールの直径200mm、冷却ロールの回転数4000rpm、石英ノズルの噴出口寸法 直径0.3mm、溶湯の噴出圧 0.4kgf/cm²、チャンバ内圧力 100Torrである。

【0050】次いで、実施例1同様に、0.5gのリボン状非晶質触媒素材を、60℃で50mlの20重量%NaOH水溶液に30分間浸漬してAl溶出処理を行い、

これにより粉末状触媒の例1を得た。

【0051】比較のため、前記リボン状非晶質触媒素材に、真空中、450℃、24時間の熱処理を施してリボン状結晶質触媒素材を作製し、その後結晶質触媒素材に前記同様のAl溶出処理を施して粉末状触媒の比較例Bを得た。

【0052】また、前記Al系合金組成の溶湯を徐冷してインゴットを作製し、次いでそのインゴットに粉碎処理を施して粒径50μm以下の粉末状触媒素材を作製し、その後粉末状触媒素材に前記同様のAl溶出処理を施して粉末状触媒の比較例Cを得た。

【0053】表8は、触媒の例1、比較例Bおよび比較例Cに関する溶湯の組成、触媒素材の金属組織、Cu系、合金元素AE系超微粒子の種類および比表面積を示す。

【0054】

【表8】

触媒 の例	溶 湯 の 組 成	触媒素材の金属組織	超 微 粒 子		比表面積 (m ² /g)
			Cu系	AE系	
1	Al ₈₈ Cu ₁₀ Fe ₂ La ₂	非 晶 質 単 相	Cu ₂ O	La(OH) ₃	60.8
B		微細Al結晶相、 Al ₃ Fe相、 Al ₂ Cu相、 Al ₃ La相、	Cu ₂ O	La(OH) ₃	23.7
C		粗大Al結晶相、 粗大Al ₃ Fe相、 粗大Al ₂ Cu相、 粗大Al ₃ La相	Cu ₂ O	La(OH) ₃	20.4

表8より、触媒の例1は比較例B、Cと同等若しくはそれ以上の比表面積を有することが判る。

(b) 温度と触媒の活性

実施例1同様に、触媒の例1を0.1g秤量し、それを

定圧固定床流通式反応装置内に設置して触媒層を形成した。そして、触媒層の温度を活性評価温度として、125、149、193、240、286、334、383、432、482℃に設定すると共にその触媒層に $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}=1:1$ の混合液を流通させて、メタノールの水蒸気改質を行った。

【0055】触媒の例1の活性は、実施例1同様に、発生ガスをガスクロマトグラフにより分析して、水素ガス発生速度（リットル/kg・min）にて評価した。また同様のテストを比較例B、Cについて行った。

【0056】図6はテスト結果を示す。図中、点（1）、（B）および（C）は触媒の例1、比較例Bおよび比較例Cにそれぞれ対応する。図5から明らかなように、活性評価温度が150℃を上回る温度領域において、触媒の例1は比較例B、Cに比べて高活性であることが判る。これは、触媒の例1における触媒素材の金属

組織が非晶質単相組織であることから、 Cu_2O 超微粒子および $\text{La}(\text{OH})_3$ 超微粒子が極微細化されていることに起因する。

（c）触媒の耐久性

実施例1同様に、触媒の例1を0.1g秤量し、それを前記定圧固定床流通式反応装置内に設置して触媒層を形成した。そして、触媒層の温度を活性評価温度である300℃に設定すると共にその触媒層に $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}=1:1$ の混合液を流通させて、メタノールの水蒸気改質を行い、触媒の例1の初期活性（図6の活性評価温度300℃における水素ガス発生速度）、24時間経過後の活性および48時間経過後の活性を調べた。また同様のテストを比較例B、Cについて行った。

【0057】表9はテスト結果を示す。

【0058】

【表9】

触媒の例	水素ガス発生速度（リットル/kg・min）		
	初 期	24時間経過後	48時間経過後
1	216.7	215.3	211.6
B	188.9	101.6	79.7
C	130.6	89.4	76.2

表9から明らかなように、触媒の例1は、初期活性が高い上に、その活性が48時間経過後においても略変化がなく、したがって高活性であると共に優れた耐久性を有することが判る。比較例B、Cは初期活性が低く、またその活性は経時的に極端に低下し、したがって活性および耐久性が共に極めて低いものである。

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、前記のように特定された手段を採用することによって、高活性であると共に優れた耐久性を有する、メタノールの水蒸気改質用触媒を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】粉末状触媒の要部概略断面図である。

【図2】触媒表面の金属組織を示す顕微鏡写真である。

【図3】活性評価温度と水素ガス発生速度との関係を示す第1例のグラフである。

【図4】活性評価温度と水素ガス発生速度との関係を示す第2例のグラフである。

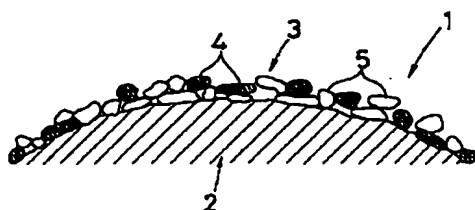
【図5】活性評価温度と水素ガス発生速度との関係を示す第3例のグラフである。

【図6】活性評価温度と水素ガス発生速度との関係を示す第4例のグラフである。

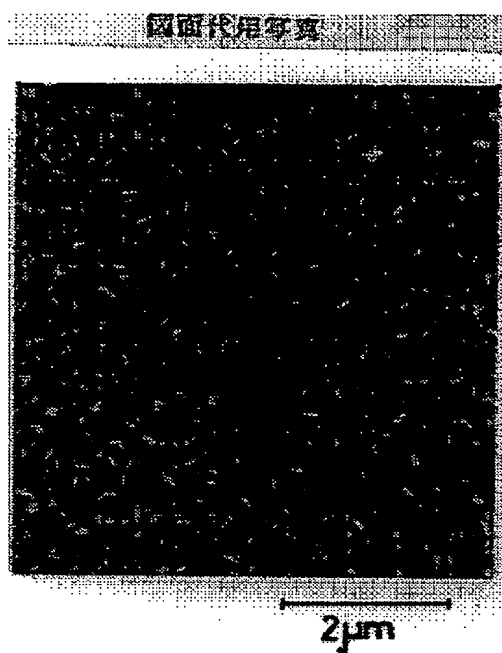
【符号の説明】

- 1 触媒
- 2 触媒主体
- 3 表層
- 4 Cu 系超微粒子
- 5 合金元素A E系超微粒子

【図1】

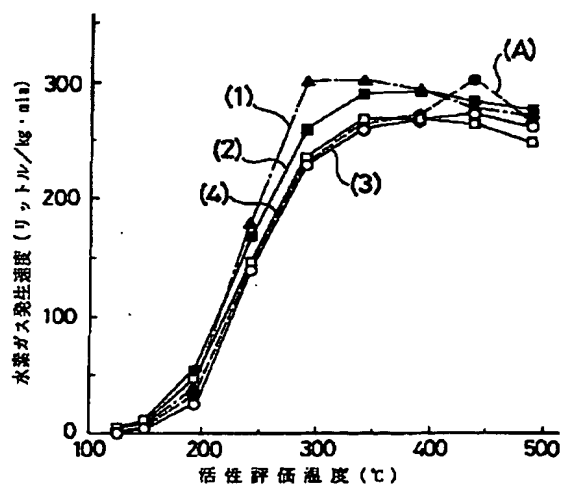


【図2】

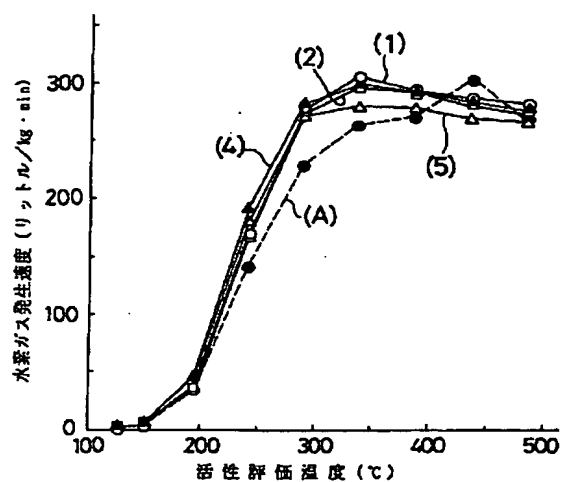


写真

【図3】

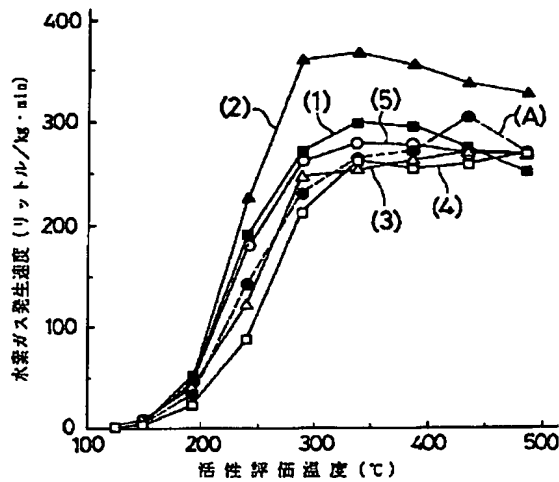


【図4】

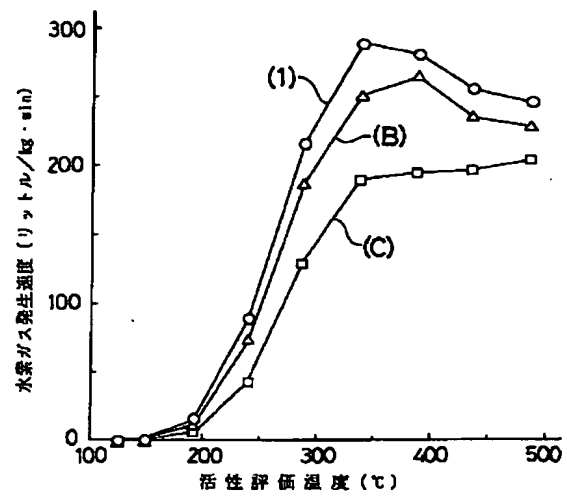


BEST AVAILABLE COPY

【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(71) 出願人 000000240
 秩父小野田株式会社
 東京都港区西新橋二丁目14番1号

(71) 出願人 000005326
 本田技研工業株式会社
 東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 野崎 勝敏
 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
 社本田技術研究所内

(72) 発明者 増本 健
 宮城県仙台市青葉区上杉3丁目8-22

(72) 発明者 井上 明久
 宮城県仙台市青葉区川内無番地 川内住宅
 11-806

(72) 発明者 福井 英夫
 宮城県仙台市若林区若林3-15-15

(72) 発明者 鶴澤 正美
 千葉県成田市本三里塚189-3-B-201